

AE

3

12 A 41 ①、②

特 許 庁

## 特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭 42-14050

公 告 昭 42.8.8

(全4頁)

亜鉛または亜鉛合金の表面処理液

特 願 昭 39-14504  
 出 願 日 昭 39.3.16  
 発 明 者 岡田秀弥  
 東京都渋谷区代々木5の30  
 同 田村秀夫  
 東京都荒川区尾久町2の101  
 出 願 人 八幡製鉄株式会社  
 東京都千代田区丸の内1の1  
 代 表 者 相山嘉寛  
 代 理 人 弁理士 吉島軍

## 図面の簡単な説明

図(写真)において、No 1は亜鉛メッキ鉄板を $\text{CrO}_3$  5g/l溶液で処理したもの、No 2およびNo 3は本発明法によつて亜鉛メッキ鉄板を処理したものを120時間の塩水噴霧試験(JIS Z 2371)した場合の表面性状を示すものである。

## 発明の詳細な説明

本発明は亜鉛または亜鉛合金表面層を持つ金属材料を多湿な地域で適用した場合に、発生する材料表面の白錆を防止する表面処理法に関するものである。

本発明の目的は被処理金属に本処理液を適用した後高温焼付けを行うことなしにまた乾燥後水洗することなしに、簡潔な処理により、すぐれた耐食性被覆を有する金属材料を提供しようとするものである。

本発明の他の目的は本処理後に処理金属表面に防食のため塗油する必要のない表面処理金属板を提供せんとするもので、またこれに塗油した場合にも塗油金属板に伴われる表面の滑り易さをなくし、このことによつて金属板の取扱の困難、危険を回避しようとするものである。

本発明のさらに別の目的は従来の処理法に見られるような表面の若色がなく、また塗料密着性も非常に優れた商品価値の大きい表面処理金属材料を提供しようとするものである。

亜鉛は、そのイオン化傾向の大なることと被覆力の大きなることによつて鉄、鋼等の防食用に多く

使用されている。

特に鉄板に亜鉛メッキをほどこしたものは、トタン板としてよく知られており、鉄の安価な防食法の一つとなつている。

亜鉛製品は大気中において耐食性は良好であるが、湿気の多い場所では表面に白色錆が発生して、表面の金属光沢を消失するだけでなく、素地金属に対する防食力を減少するものである。この白錆は外観を損なうので、商品価値を落すものであり、特に本邦のような高温多湿な地域では製品の輸送中に表面に黒変や白錆の発生が起り、返品等の原因ともなつている。

従来より亜鉛の白錆の発生防止に関して、無水クロム酸、重クロム酸またはその塩類を主体としたクロメート処理法が行われているが、確実な白錆の防止法はみい出されていない。現在白錆防止のために、亜鉛表面に油層を付着することが行われているが、このような処理をほどこした亜鉛製品は、消りやすく、取扱に困難や危険を伴うことがある。

本発明は上述のクロメート処理に関連したものである。このクロメート処理は従来非鉄金属の防錆法として広く用いられているが、反応機制的にこの処理法を考察すると、陽極部において亜鉛の溶解または酸化、陰極部においては6価のクロムイオンの還元が行われ、表面に3価のクロムからなるクロメート被膜が形成される。この除酸酸根等の亜鉛の溶解を促進する陰イオンを添加すると、陰陽両極反応が促進され、3価のクロムからなるクロメート被膜がかなり厚く形成される。

通常の電気亜鉛メッキの表面処理にはこの厚くつける方法が採用されており、クロメート処理後水洗、もし必要あれば炭酸ナトリウム等で中和して、良好な耐食性被膜を得ている。一方亜鉛鉄板の場合を考えると、製造工程が異なり、熱浸漬亜鉛メッキ後、クロム酸処理という工程が連続的に行われているため、できるだけ簡単に表面処理を行う必要がある。したがつてクロム酸処理→ロール絞り→乾燥という工程のみで、水洗、高温処理(baking)等を行わないですぐれた耐食被膜を与える処理浴が最も望まれる訳である。

この工程をうまく利用した亜鉛鉄板の表面処理法の典型的なものは、純粋なクロム酸の希薄な水

## (2)

特公 昭42-14050

溶液を使用する方法であり、この方法を用いると表面が着色せず、かなり良好な耐食被膜を得ることができるが、反面反応が充分に進行しないため、外観では満足しうが、耐食性の点では充分とは言いがたい点がある。

上記の浸漬→ロール絞り→乾燥と云うことだけの簡単な工程に適用することを考えると、クロム酸浴中に有害な陰イオンを含まないことは当然であるが、また有害な陽イオンも出来るだけ浴中に含まないことも必要である。処理浴中にアルカリ、アルカリ土類金属イオン等の陽イオンあるいは塩素イオン等の陰イオンの存在は亜鉛表面の経時変化に悪影響をおよぼし、時間の経過と共に外観等を損わしめ、白錆あるいは黒変を発生し耐食性を低下させる。

近年クロム酸-水ガラス系のものが提案されているが、水ガラスには $\text{Na}^+$ イオンが含まれて居り、簡単なロール絞り乾燥と云う工程では処理金属表面の経時変化に悪影響をおよぼす。

このクロム酸-水ガラス系の処理液を採用して1液型で行う場合には被膜の乾燥後の水洗は是非とも必要な作業であつて、水洗工程を省略すると被膜の耐食性、塗料密着性は悪化する。

この被膜の耐食性、塗料密着性の悪化は水ガラスの $\text{Na}^+$ イオンに起因すると考えられる。

クロム酸-水ガラス系処理液で乾燥後の水洗を省略して所望の耐食性等を処理被膜に付与しようとするならば初めは水ガラスに浸漬し次にクロム酸液に浸漬するいわゆる2液型の作業を適用することが考えられるが、この場合には工程は複雑化し、処理液のロスも多くなり勝ちである。

ここにおいて亜鉛表面の微細な部分の反応を仔細に検討するならば上述したクロム酸-水ガラス系処理液を適用した場合の弊点を解決できる示唆を読みとることができる。

即ち亜鉛表面の微細な部分の反応を考慮すると、陰極部で $\text{Cr}^{6+}$ の還元、陽極部で亜鉛の溶解が生ずるので、イオンでなく陽極部に吸着し、耐食性被膜を与える物質を純粋なクロム酸溶液に添加すれば、処理時間を短縮し同時に被膜の耐食性を向上することが可能な筈である。このような条件に合致するものとして本発明はクロム酸-けい酸コロイド系の処理液を選定したものであつて、この均一に分散されたけい酸コロイドは溶液中で $\ominus$ に帯電しており陰極部で生成されたクロメート被膜の欠陥を有効に補い、処置被膜の耐食性を向上させるばかりでなく塗料密着性も同時に向上させ、

浸漬処理時間を短縮ならしめたものである。

本発明による処理液は、無水クロム酸、重クロム酸またはその塩類水溶液に、コロイド状のケイ酸質を添加した溶液である。コロイド状のケイ酸質としては、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)溶液中のナトリウムをイオン交換樹脂によつて除去した溶液を使用するか、けい酸コロイドとして市販されているもの(例えば、Luxol du pont 製)を使用する。その他ゲル状 $\text{SiO}_2$ としてから均一にアルカリ溶液に分散させて得たけい酸コロイド、水ガラスを適当な酸で中和して分離した $\text{Na}^+$ イオンを含まないけい酸コロイド、固体 $\text{SiO}_2$ を分散させて得たけい酸コロイドあるいは水ガラスを透析して得たけい酸コロイド等も使用できる。

いずれにしても $\text{SiO}_2$ がコロイド状に均一に溶液中に分散されていなければならない。また6価のクロムの一部を還元して処理浴中に有害となる酸化生成物を生成しない方法で3価のクロムを含ませる場合はさらに有効である。

3価のクロムの含有量としては、クロム酸5g/lの場合3価クロム0.1~0.8g/lが良好な耐食性を与える。耐食性向上に必要な3価クロムの量は6価クロムの量と相対的なものであり、クロム酸濃度の1~20%が適当である。

3価のクロムを含有させる方法としては、実施例2に述べたようなサツカロースのごとき還元剤を使用する方法と、炭素陰極を使用した電解還元法がある。還元剤を選択する考え方としてはクロム酸と反応した後に、亜鉛表面に悪影響をおよぼさない反応生成物を形成するか、還元剤自身が炭酸ガスや水に分解されればよいわけであるから、サツカロースの他に尿素、修酸が使用できる。処理液のクロム酸濃度として1g/l~20g/lが適当で好適には2~16g/lであり、特に2.4~10g/lの範囲の添加は外観良好で耐食性も優れている。

上記において濃度がすぎると(20g/l以上)表面着色やクロム酸、重クロム酸の不均一な付着による汚れを生じる。また被処理物に付着して持出されるクロム酸、重クロム酸の量が多く経済的に不利であり、また1g/l以下の濃度では良好な耐食性を示さない。

ケイ酸ゾルは $\text{SiO}_2$ として1g/l~50g/lが適当であり、これにより耐蝕性が向上されるだけでなく処理液の付着が均一に行われ良好な被膜が得られる。過量添加では着色する傾向がでてきた耐食性も低下する。1g/l以下では前記効果が

(3)

特公 昭42-14050

良好にあらわれない。耐食性付与に有効な添加範囲は5～50g/l前後である。特に20g/l添加の場合に塗料密着性は顕著である。

本処理方法は、亜鉛または亜鉛合金製品を脱脂後、水洗して表面を清浄にした後に、処理水溶液に室温にて数秒から30秒程度浸漬して、被処理物に付着した過量の処理液をゴムロールまたは他の刷拭機構にて除去し、乾燥すればよい。

本処理液を使用すれば乾燥後に塗料密着性を向上するために水洗する必要もない。

本発明法を採用すれば塗布乾燥後に水洗を行わなくても被膜の耐食性、塗料密着性は非常に良好である。

また本処理法に2液法を適用し、けい酸ゾルのみにてあらかじめ処理し、しかる後、クロム酸処理を行つても一般処理による結果と大差ない効果を示す。

この結果本発明の処理法においては2液法を適用した場合の2段乾燥工程をことさら行う必要がなくなつて処理工程の簡素化が計れ、また乾燥時間も非常に短縮出来る。

被処理物は浸漬だけでなく、処理液を噴霧またはハケ塗り等によつて被処理物表面に付着せしめ、過量の処理液を除いて乾燥してもよい。

以下に本発明における実施例を示す。

#### 実施例 1

無水クロム酸	5g/l
ケイ酸ゾル ( $\text{SiO}_2$ として)	20g/l
水	残部
液温	25℃ 浸漬時間
	5秒

#### 実施例 2

無水クロム酸	5g/l
サツカロース	1g/l

ケイ酸ゾル ( $\text{SiO}_2$ として)	20g/l
水	残部
液温	24℃ 浸漬時間
	5秒

本処理液は無水クロム酸とサツカロースを加塩によつて充分反応させて後、冷却して作成する。

上記の処理液にて処理した亜鉛鉄板を塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) にかけたところ、塩水噴霧120時間では図2 (実施例1) 3 (実施例2) に示すように白錆の発生は見られなかった。

比較のために、実施例1においてけい酸ゾルを添加しない純粋なクロム酸で処理した場合の塩水噴霧試験を図1に示すと10～12時間ですでに白錆の発生を見、24時間では25～30%の白錆が発生している。

上記試料の塗料密着性をエリクセン、描画、ゴパン目試験によつてメタミナルキット系について検討したが、けい酸ゾルを含むクロム酸浴で処理したものは非常に塗料密着性がすぐれており、これらの試験においては満点の結果を示した。

また、上記実施例によるクロム付着量を示すと次のとおりである。実施例1および2においては、 $0.2\text{mg}/\text{dm}^2$ であり、けい酸ゾルを加えない場合の付着量も約 $0.2\text{mg}/\text{dm}^2$ であつた。

上記処理液をアルミニウムに適用したが、亜鉛におけると同様耐食性、塗料密着性ともにすぐれた性質を示した。

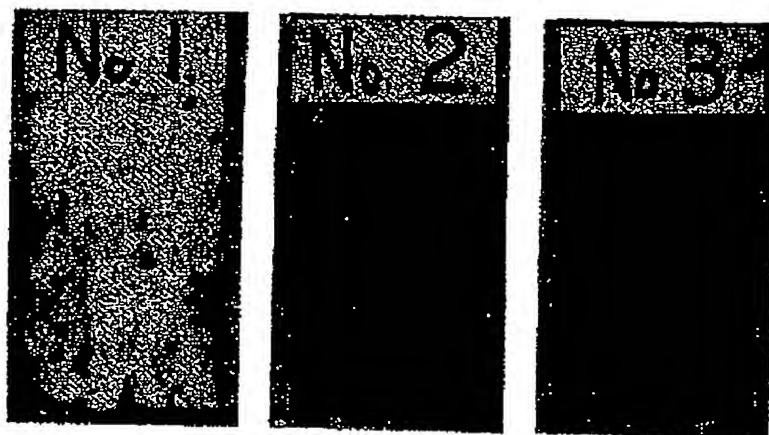
#### 特許請求の範囲

1 クロム酸1～20g/l、けい酸ゾル1～50g/lを含む水溶液からなる亜鉛または亜鉛合金の表面処理液。

2 クロム酸1～20g/l、けい酸ゾル1～50g/l および3価クロムイオンを含む水溶液からなる亜鉛または亜鉛合金の表面処理液。

(4)

特公 昭42-14050



Best Available Copy

昭 45 4.27 発行

昭和36年特許願第43056号の明細書(特公昭39-14688号、昭40-7574号、昭39.7.25発行の特許公報2-1262号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565535号—  
16 E 362

## 記

- 1 第1頁左段第11行、右段第32行及び第3頁右段「から4～5行「反応帯域」を各々「管式反応帯域」と補正する。
- 2 第2頁左段第3～4行「反応帯域～好都合である。」を「本発明では、反応帯域として管式反応帯域を用いることにより、従来みられなかったような効果を有するものである。」と補正する。

昭和36年特許願第25221号の明細書(特公昭43-25493号、昭38-5428号、昭43.11.4発行の特許公報2-2315号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565763号—  
16 E 331

## 記

- 1 第1頁右段第5行、及び第3頁左段第5行「ビログルタミン酸」の前に各々「旋光性を有する」を挿入する。
- 2 第1頁右段下から4行目「従つて」の前に「しかも光学分割等の工程に阻害を及ぼす分解物の生成がないので、反応液はそのまゝ次工程へ供給され、」を挿入する。
- 3 第2頁右段第22行「実施例2」を「参考例」と補正する。
- 4 第2頁右段第32行「実施例3」を「実施例2」と補正する。

昭和39年特許願第14504号の明細書(特公昭42-14050号、昭42.8.8発行の特許公報2-1952号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565875号—  
12 A 41①、②

## 記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 クロム酸1～20g/l、けい酸ゾル1～50g/lよりなる水懸液からなる亜鉛又は亜鉛合金の表面処理浴。2 クロム酸1～20g/l、けい酸ゾル1～50g/lおよび3価クロムイオンよりなる水懸液からなる亜鉛又は亜鉛合金の表面処理浴。」と補正する。

昭和39年特許願第50128号の明細書(特公昭43-18771号、昭43.8.15発行の特許公報2-2259号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。